

КОНВЕРСИЯ КУЗНЕЦКОГО УГЛЯ В ВОЗДУШНОЙ И ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ

Аннотация

В данной работе был приведен анализ параметров процесса конверсии кузнецкого каменного угля в инертной (аргон) и окислительной (воздух) среде. Проанализированы экспериментальные данные убыли массы образца, полученные на приборе термогравиметрического анализа, и рассчитаны параметры конверсии угольного топлива при неизотермическом разогреве. Описаны основные направления применения каменного угля в промышленности, в том числе и в металлургии, а также проанализирован процесс коксования и процесс сжигания каменного угля. Рассчитаны скорости конверсии кузнецкого угля в зависимости от времени и степени выгорания образца в процессе горения и пиролиза топлива. Получены кинетические константы процессов коксования и сжигания кузнецкого каменного угля для моделей объёмного реагирования, а также стягивающегося ядра.

Ключевые слова: кузнецкий уголь, конверсия, кокс, энергия активации, металлургия, горение, летучие вещества.

Abstract

In this paper, the conversion parameters of Kuznetskiy coal in an inert (argon) and oxidizing (air) atmosphere are analyzed. The experimental data of the sample mass loss, that obtained on a thermogravimetric analysis instrument are analyzed and the conversion parameters for nonisothermal heating are calculated. The main directions of the use of coal in industry, including metallurgy, are described, as well as the coking process and the process of coal combustion are analyzed. The conversion rates of Kuznetsk coal are calculated as a function of the time and degree of sample burnup during combustion and pyrolysis of the fuel. Kinetic constants of the coking process and combustion of Kuznetskiy coal for the volumetric model and grain model are obtained.

Key words: Kuznetsk coal, conversion, coke, activation energy, metallurgy, combustion, volatile.

Применение каменного угля достаточно многообразно: он используется как бытовое, энергетическое топливо, сырье для металлургической и химической промышленности, а также в качестве источника для извлечения него редких и рассеянных элементов [1]. Каменный уголь является осадочной породой, которая образовалась в результате естественного разложения древних растений, в состав каменного угля входит большое количество углерода и летучих веществ с малой долей минеральных примесей. Угольная, коксохимическая промышленность, отрасли тяжелой промышленности осуществляют переработку каменного угля различными методами, одним из основных является метод коксования.

Коксование – промышленный метод переработки угля путем нагревания до температуры 950–1050 °С без доступа воздуха. Основными коксохимическими продуктами являются: коксовый газ, продукты переработки сырого бензола, каменноугольной смолы, аммиака. Из полученного коксового газа углеводороды извлекают промывкой в скрубберах жидкими поглотительными маслами. После отгонки от масла, разгонки из фракции, очистки и повторной ректификации получают чистые

товарные продукты: бензол, толуол, ксилолы и др. Из непредельных соединений, содержащихся в сыром бензоле, получают кумароновые смолы, используемые для производства лаков, красок, линолеума и в резинотехнической промышленности. Перспективным сырьем является также цикlopentadiен, который также получают из каменного угля [2]. Непосредственно каменный уголь – сырье для получения нафталина и других индивидуальных ароматических углеводородов, важнейшими продуктами переработки являются пиридиновые основания и фенолы.

Путем переработки в общей сложности можно получить более 400 различных продуктов, стоимость которых, по сравнению, со стоимостью самого угля, возрастает в 20–25 раз, а побочные продукты, получаемые на коксохимических заводах, превосходят стоимость самого кокса.

Каменный уголь был первым ископаемым материалом, который люди использовали как топливо. Использование угля для получения энергии позволило быстро развивать промышленность, и в определенное время уголь составлял половину мирового производства энергии. В Англии в 17 веке стали использовать уголь, как кокс при выплавке чугуна. Позже в 19 веке уголь применяется для транспорта. В настоящее время уголь применяют в производстве электроэнергии, металлургического кокса, изготовлении разнообразных продуктов в различных отраслях промышленности.

Таким образом, мы видим, что каменный уголь является неотъемлемой частью нашей жизнедеятельности. Применение каменного угля практически во всех отраслях промышленности предполагает и в дальнейшем его добычу и переработку, которая обладает огромным потенциалом, используемым в настоящее время недостаточно.

В ходе исследований процесса конверсии кузнечного угля марки Д были проанализированы и рассчитаны параметры конверсии кузнечного каменного угля в двух средах – инертной (аргон) и воздушной. Первый случай аналогичен процессу коксования угля, в то время как второй процесс – это его горение, которое характерно для энергетических установок. Расчет кинетической составляющей является важным для проектирования агрегатов конверсии топлива, поскольку в области низких температур основное ограничение скорости реагирования связано с химическими ограничениями – то есть кинетикой процесса, а в области высоких температур, даже при значительном влиянии диффузии кинетическая составляющая процесса оказывает влияние.

Важным моментом при расчете является задача подбора физико-математической модели процесса конверсии топлива. Независимо от типа исследуемого топлива, параметров эксперимента общее уравнение, описывающее процесс конверсии, включает степень конверсии (X), множитель, учитывающий физико-химические свойства частицы и модель превращения частицы $f(X)$, константу скорости $k(T)$, парциальное давление газа-реагента p_r , порядок реакции n .

$$\frac{dX}{d\tau} = k(T)f(X)p_r^n = k(T)f'(X)(1 - X)p_r^n. \quad (1)$$

При анализе процесса конверсии главной задачей является выбор модели превращения частицы топлива $f(X)$, наиболее достоверно описывающей характер реагирования.

Константа скорости определяется по зависимости Аррениуса:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где E_a – энергия активации (кДж/моль) и k_0 – предэкспоненциальный множитель (1/с).

Среди множества моделей для угольных частиц обычно выделяют [3, 4, 5] три основных модели конверсии для анализа взаимодействия газа-реагента и твердых топлив.

1. Модель объемного реагирования (*volumetric model*), называемая так же квазигомогенной, – предполагает протекание реакции во всем объеме частицы при сохранении начального диаметра и изменении плотности и пористости частицы по ходу конверсии.

2. Модель сжимающейся частицы (*grain model*) – предполагает, что реакция протекает на поверхности частицы при постепенном уменьшении диаметра. Данную модель называют так же моделью частицы с невзаимодействующим ядром.

3. Модель хаотически расположенных пор (*random pore model*) – учитывает внутрипористое реагирование и изменение поверхности реагирования в процессе конверсии за счет объединения соседних пор, в этом случае закон реагирования.

В данной работе получены и проанализированы параметры конверсии кока на основе моделей объемного реагирования и сжимающейся частицы (формулы (4), (5)). Начальные параметры исследуемого кузнецкого угля следующие: влажность $W = 4\%$, выход летучих $V = 21\%$, зольность $A = 8\%$. Определялись параметры воздушной конверсии образцов кузнецкого угля при неизотермическом разогреве со скоростью 10 К/мин, полученных на приборе термогравиметрического анализа NETZSCH STA 449F3. Навеска образца массой порядка 40 мг с частицами размером 2–3 мм размещалась на тарельчатом держателе, производился обдув навески нисходящим потоком воздуха или аргона, фиксировались данные по температуре, времени и убыли массы образца.

На основе проведенных опытов были полученные следующие результаты. Определение параметров производилось по скорости убыли массы (рис. 1).

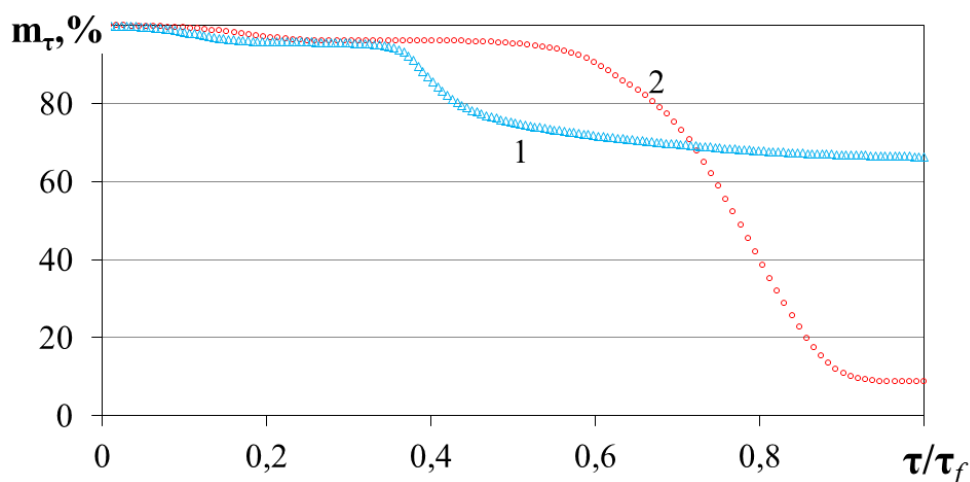


Рис. 1. Скорость убыли массы образцов в зависимости от времени конверсии: 1 – инертная среда, 2 – воздух

При конверсии в инертной атмосфере происходит фактически процесс коксования, в ходе которого продуктом является коксовый остаток, для кузнецкого угля составляющий по массе 65 %. Реагирует только малая часть навески, из топлива выходит влага и летучие вещества. При горении в воздухе масса навески убывает значительно, поскольку в реакцию вступает и коксовый остаток, в конце процесса остается лишь зола топлива. При этом выделяется значительное количество химической энергии исходного угля в виде теплоты.

Степень конверсии органической массы коксового остатка, определяется как отношение убыли массы в текущий момент времени к полной убыли массы кокса, согласно выражению:

$$X = \frac{m_0 - m_\tau}{m_\tau}, \quad (2)$$

где m_0 , m_τ – начальная и текущая органическая масса образца, соответственно, мг.

С использованием данных по убыли массы удельная скорость реагирования – скорость выгорания навески, отнесенная на ее текущую массу, (1/с) может быть записана:

$$R_\tau = \frac{1}{m_\tau} \frac{dm}{d\tau} \frac{1}{(1-X)}, \quad (3)$$

где m_τ – масса углерода в образце в текущий момент времени, мг; $dm/d\tau$ – скорость убыли органической массы за известный период, мг/с.

С использованием выражения (1) для моделей конверсии и (3) для скорости выгорания на текущую массу, ее значение для первой модели может быть записана как:

$$R_\tau = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (4)$$

для второй модели соответственно:

$$R_\tau = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} (1-X)^{-1/3}. \quad (5)$$

Также для нахождения энергии активации был построен график зависимости скорости R_τ от степени конверсии X (рис. 2).

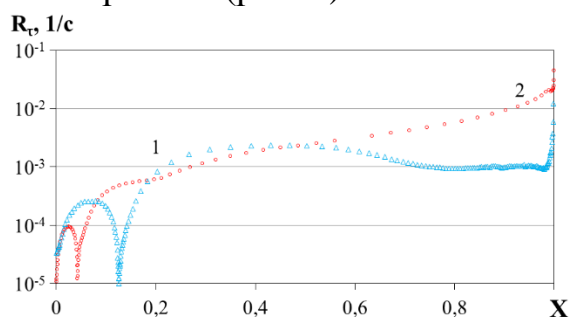


Рис. 2. Зависимость скорости R_τ от X : 1 – инертная среда, 2 – воздух

В диапазоне $X=0,4-0,8$ наблюдается наиболее стабильные значения скорости реагирования углерода в случае воздушной конверсии, однако к концу процесса ($X>0,9$) скорость на текущую массу возрастает на порядок. В инертной атмосфере процесс идет без значительного возрастания скорости конверсии в диапазоне $X = 0,2-0,9$. С целью определения кинетических параметров были рассчитаны зависимости по закону Аррениуса согласно уравнениям (4) и (5).

В результате проведенных исследований были рассчитаны кинетические параметры (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) процессов конверсии топлив. Полученные величины сведены в таблицу.

Таблица

Полученные кинетические характеристики

Газовая среда	Объемная модель		Модель сжимающегося ядра	
	E_a (кДж/моль)	k_0 (1/с)	E_a (кДж/моль)	k_0 (1/с)
Воздух	128	$1,9 \cdot 10^6$	135	$5,2 \cdot 10^6$
Аргон	35	$2,6 \cdot 10^5$	47	$2,1 \cdot 10^6$

Конверсия коксового остатка кузнецкого угля в окислительной среде имеет значительно большие значения энергии активации, при этом следует отметить, что и масса реагирующего вещества значительно выше, порядка 90 % относительно 30 % в инертной атмосфере. Конверсия кузнецкого угля в области низких температур развивается по закону объемного реагирования, с ростом же температуры происходит переход к модели сжимающегося ядра.

Список использованных источников

1. Применение каменного угля [Электронный ресурс] URL: http://www.librero.ru/mythology/primenenie_kamennogo_ugla.
2. Каменный уголь. Применение [Электронный ресурс] URL: <http://fb.ru/article/280920/kamennyiy-ugol-primenenie-i-mnogoobrazie>.
3. Gomez A. et al. A comprehensive experimental procedure for CO₂ coal gasification: Is there really a maximum reaction rate // Applied Energy. 2010. No. 124. pp. 73-81.
4. Miura K., Silveston P. L. Analysis of Gas-Solid Reactions by Use of a Temperature Programmed Reaction Technique // Energy & Fuels. 1989. Vol. 3. pp. 243-249.
5. Ishida M., Wen C. Y. Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Solid-Gas Reactions // AIChE J. 1968. Vol. 14. Pp. 311-317.

УДК-621.746.584

Т. А. Диалло, М. Д. Казяев

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

ИЗМЕНЕНИЕ СИСТЕМЫ ОТОПЛЕНИЯ КОНВЕЙЕРНОЙ ПЕЧИ ДЛЯ НАГРЕВА АЛЮМИНИЕВЫХ СЛЯБОВ

Аннотация

Применение электрической энергии для отопления конвейерной печи при нагреве массивных алюминиевых слэбов очень энергозатратно, поэтому предлагается установить скоростные горелки и изменить газодинамику рабочего пространства печи при отоплении её природным газом.